

PCT

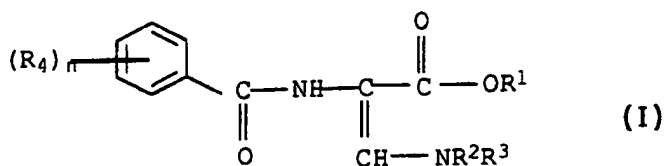
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08K 5/34, A61K 7/44		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/09173 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Mai 1993 (13.05.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02455 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1992 (28.10.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 36 656.5 7. November 1991 (07.11.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Stra- ße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HOLDERBAUM, Martin [DE/DE]; Maudacher Strasse 366, D-6700 Ludwigsha- fen (DE). AUMUELLER, Alexander [DE/DE]; Ries- lingweg 25, D-6730 Neustadt (DE). TRAUTH, Hubert [DE/DE]; Milanstrasse 6, D-6724 Dudenhofen (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELL- SCHAFT; Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: USE OF 3-AMINO-2-(BENZOYLAMINO)ACRYLIC ACID ESTERS AS STABILISERS FOR ORGANIC MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON 3-AMINO-2-(BENZOYLAMINO)ACRYLSÄUREESTERN ALS STABILISATOREN FÜR ORGANISCHE MATERIALIEN



(57) Abstract

Use of 3-amino-2(benzoylamino)acrylic acid esters (I) in which R¹ is C₁ to C₂₀-alkyl which may be interrupted by one or more non-adjacent O atoms or NR⁵ groups and may bear one or more hydroxyl groups, C₂ to C₂₀-alkenyl, C₅ to C₈-alkenyl, C₅ to C₈-cycloalkyl or phenyl which may be substituted by one to three C₁ to C₄-alkyl groups, C₁ to C₄-alkoxy groups, C₁ to C₄-alkoxy groups, halogen atoms, hydroxyl groups, phenoxy groups, phenyl radicals, cyano groups or C₁ to C₄-alkoxy carbonyl groups; R² is hydrogen or C₁ to C₂₀-alkyl; R³ is a five or six-component unsaturated or saturated heterocyclic ring with up to three hetero atoms from the group nitrogen, oxygen and sulphur, which is additionally benzannulated and may be substituted by one to three C₁ to C₄-alkyl groups, C₁ to C₄-alkoxy groups, halogen atoms, hydroxyl groups, phenoxy groups, phenyl radicals, cyano groups or C₁ to C₄-alkoxycarbonyl groups; R⁴ is hydrogen, C₁ to C₁₂-alkyl, C₁ to C₁₂-alkoxy, halogen, hydroxyl, phenoxy, phenyl, cyano or a grouping of the formula -CO-OR⁵, -CO-R⁵, -O-CO-R⁵ or -NH-CO-R⁵; R⁵ is C₁ to C₁₂-alkyl, C₅ to C₈-cycloalkyl or phenyl; and n is 1 to 3, as stabilisers for organic materials.

(57) Zusammenfassung der Erfindung: Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureestern (I), in der R¹ C₁-bis C₂₀-Alkyl, welches durch ein oder mehrere Hydroxylgruppen, C₂-bis C₂₀-Alkenyl, C₅-bis C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei C₁-bis C₄-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyano- bis C₄-Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, bezeichnet, R² Wasserstoff oder C₁-bis C₂₀-Alkyl, R³ für eine Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert und durch ein bis drei C₁-bis C₄-Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyano- bis C₄-Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, steht, R⁴ Wasserstoff, C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₁-bis C₁₂-Alkoxy, Halogenatome, Hydroxyl, Phenoxy, Phenyl, Cyano oder eine Gruppierung der Formel -CO-OR⁵, -CO-R⁵, -CO-NHR⁵, -O-CO-R⁵ bezeichnet, R⁵ C₁-bis C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet und n für 1 bis 3 steht, als Stat

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Code international

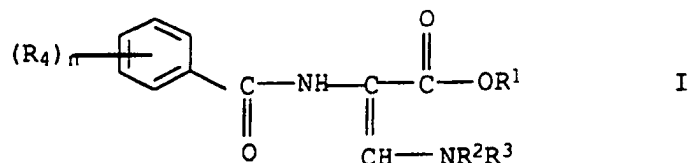
AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechien	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureestern als Stabilisatoren für organische Materialien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureestern der allgemeinen Formel I

10



15

in der

20 R^1 C_1 - bis C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome oder NR^5 -Gruppen unterbrochen sein und ein oder mehrere Hydroxylgruppen tragen kann, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, 25 Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, bezeichnet,

30 R^2 Wasserstoff oder C_1 - bis C_{20} -Alkyl bedeutet,

35 R^3 für einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert und durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, steht,

40

R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₁- bis C₁₂-Alkoxy, Halogen, Hydroxyl, Phenoxy, Phenyl, Cyano oder eine Gruppierung der Formel -CO-OR⁵, -CO-R⁵, -CO-NHR⁵, -O-CO-R⁵ oder -NH-CO-R⁵ bezeichnet,

5

R⁵ C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet und

n für 1 bis 3 steht,

10

als Stabilisatoren für organische Materialien.

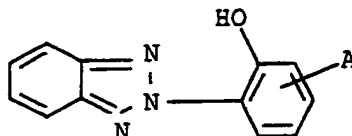
Da ein Teil der 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I neue Verbindungen darstellt, betrifft die Erfindung weiter-
 15 hin diese neuen Verbindungen. Außerdem betrifft die Erfindung die Verbindungen I enthaltende und somit gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, insbesondere stabilisierte Kunststoffe und Lacke, und die Verbindungen I als Lichtschutzmittel ent-
 20 haltende kosmetische Zubereitungen.

Organisches Material, insbesondere Kunststoffe und Lacke, wird bekanntermaßen sehr schnell, vor allem durch Einwirkung von Licht, zerstört. Diese Zerstörung zeigt sich üblicher-
 25 weise in Vergilbung, Verfärbung, Rißbildung oder Versprödung des Materials. Mit den bisher verwendeten Lichtschutzmitteln und Stabilisatoren konnte kein zufriedenstellender Schutz gegen die Zerstörung von organischem Material durch Licht, Sauerstoff und Wärme erzielt werden.

30

So werden beispielsweise in der EP-A 057 160 (1) o-Hydroxyphenylbenztriazol-Derivate der allgemeinen Formel

35



40

in der A z.B. für Polyethylenoxycarbonylalkyl-Reste oder zwei o-Hydroxyphenylbenztriazol-Systeme verbindende Polyethylenoxycarbonylalkylen-Brückenglieder steht, als UV-Ab-

sorber für Kunststoffe und Lacke empfohlen. Die genannten o-Hydroxyphenylbenztriazol-Derivate weisen zwar die gewünschten spektroskopischen Eigenschaften auf (starke Absorptionsbanden im Bereich von 280 bis 360 nm), genügen jedoch hinsichtlich ihrer Stabilisierungs- bzw. Lichtschutzwirkung nicht den heute gestellten Anforderungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lichtschutzmittel bzw. Stabilisatoren bereitzustellen, die einen wirkungsvollen Schutz für organisches Material mit sich bringen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gefunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureestern I verwendet, bei denen R^1 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet.

Die Reste R^2 und R^4 bedeuten vorzugsweise Wasserstoff.

Es werden weiterhin solche Verbindungen I bevorzugt, bei denen R^3 für einen 2-, 3- oder 4-Pyridinylrest, einen 2-, 4- oder 5-Pyrimidinylrest, einen 3- oder 4-Pyridazinylrest, einen 2-Pyrazinylrest oder einen 1,3,5-Triazinylrest steht, wobei diese heterocyclischen Ringe durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonylgruppen substituiert sein können.

Der Rest R^5 bezeichnet vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.

Als geradkettige oder verzweigte Alkylreste, die als C_1 - bis C_4 -, C_1 - bis C_{10} -, C_1 - bis C_{12} - und C_1 - bis C_{20} -Alkylreste angesprochen sind, eignen sich beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, iso-Amyl, sec.-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-

Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl.

- Als durch O oder NR⁵ unterbrochenes und Hydroxylgruppen tragendes C₁- bis C₂₀-Alkyl dient beispielsweise Methoxymethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2,3-Dimethoxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 3-Oxapentyl, 4-Oxaheptyl, 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 7-Hydroxy-4-oxaheptyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl, 14-Hydroxy-3,6,9,12-tetraoxatetradecyl, 3-Azapentyl, 3-(N-Methylaza)pentyl oder 4-Azaheptyl.

- Als geradkettige oder verzweigte C₂- bis C₂₀-Alkenylreste sind z.B. Vinyl, Allyl, 1-Methylvinyl, Crotyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl oder Oleyl zu nennen.

- Als C₅- bis C₈-Cycloalkylreste kommen vor allem Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Ethylcyclohexyl und Dimethylcyclohexyl in Betracht.

- Als geradkettige oder verzweigte Alkoxyreste, die als C₁- bis C₄- und C₁- bis C₁₂-Alkoxyreste angesprochen sind, eignen sich beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, sec.-Pentoxy, tert.-Pentoxy, Neopentyl-oxo, n-Hexyloxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, n-Nonyloxy, iso-Nonyloxy, n-Decyloxy, n-Undecyloxy oder n-Dodecyloxy.

Unter Halogenatomen sind Fluor, Jod, vor allem jedoch Brom und insbesondere Chlor zu verstehen.

- Als fünf- oder sechsgliedrige ungesättigte oder gesättigte heterocyclische Ringe mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welche zusätzlich benzanelliert und durch die bezeichneten Reste substituiert sein können, kommen neben den als bevorzugt genannten Vertretern weiterhin in Betracht:

5 Tetrahydrofuran, Furan, Tetrahydrothiophen, Thiophen, Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrrol, Isoxazol, Oxazol, Thiazol, Pyrazol, Imidazolin, Imidazol, 1,2,3-Triazolidin, 1,2,3- und 1,2,4-Triazol, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazol, Tetrahydropyran, Dihydropyran, 2H- und 4H-Pyran, Piperidin, 1,3- und 1,4-Dioxan, Morpholin, Pyrazin, 1,2,5-Oxathiazin, 1,2,3- und 1,2,4-Triazin, Benzofuran, Thionaphthen, Indolin, Indol, Isoindolin, Benzoxazol, Indazol, Benzimidazol, Chroman, Isochroman, 2H- und 4H-Chromen, Chinolin, Isochinolin, 10 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin und Benzo-1,2,3-triazin.

15 Treten bei den Verbindungen I substituierte Phenylreste auf - ein- bis dreifach substituiertes Phenyl für R^1 und/oder n-fach auftretende Substituenten R^4 - ist der bevorzugte Substitutionsgrad 2 oder insbesondere 1. Einfach substituierte Phenylreste sind ortho-, meta- oder vorzugsweise para-substituiert, zweifach substituierte Phenylreste weisen häufig ein 2,4-Substitutionsmuster und dreifach substituier- 20 te Phenylreste oft ein 2,4,6-Substitutionsmuster auf. Beim Auftreten von zwei oder drei Substituenten können diese gleich oder verschieden sein.

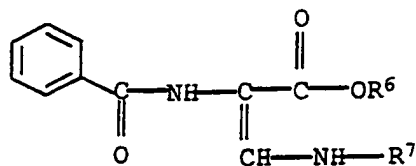
25 Die Struktur I umfaßt bezüglich der räumlichen Stellung der Substituenten an der C-C-Doppelbindung in den Verbindungen I sowohl die jeweiligen E- als auch die Z-Isomeren. Selbstverständlich können auch Mischungen beider Isomeren auftreten.

30 Einige der erfindungsgemäß verwendeten 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I sind bereits als definierte Verbindungen aus der Literaturstelle Heterocycles Bd. 27, Nr. 4, 1988, S. 903-909 (2) bekannt. Es sind dies diejenigen Verbindungen I, bei denen R^1 Methyl bezeichnet, R^2 Wasserstoff und für einen Fall Methyl bedeutet, R^3 für 2-Pyridinyl, 5-Methyl-2-pyridinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Methyl-2-pyrimidinyl, 35 4-Chlor-6-methyl-2-pyrimidinyl, 3-Pyridazinyl, 6-Chlor-3-pyridazinyl und 2-Pyrazinyl steht und R^4 Wasserstoff bedeutet. Allerdings finden sich in (2) außer einem Hinweis auf bestimmte pharmazeutische Eignungen keine Angaben zur Verwend- 40 barkeit dieser Substanzklasse.

Da in (2) nicht explizit genannten Verbindungen I als neu anzusehen sind, sind weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel Ia

5

10



Ia

in der

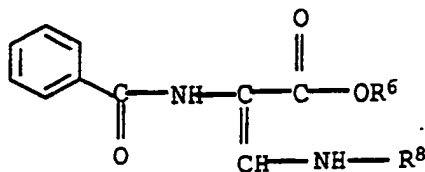
15 R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

20 R^7 für einen 3- oder 4-Pyridinylrest, einen 4- oder 5-Pyrimidinylrest, einen 4-Pyridazinylrest oder einen 1,3,5-Triazinylrest steht, wobei diese heterocyclischen Ringe durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonylgruppen substituiert sein können.

25

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel Ib

30



Ib

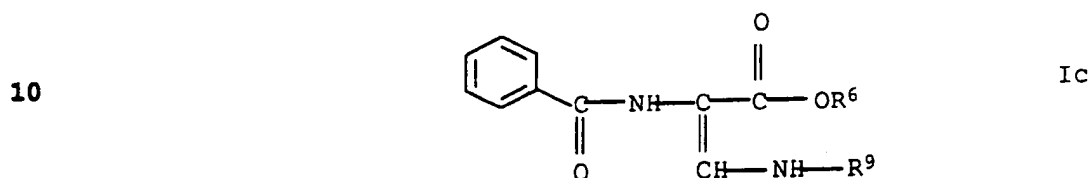
35

in der

40 R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

R⁸ für einen 2-Pyridinylrest steht, der in der 3- oder 4-Position durch eine Methylgruppe oder ein Chloratom substituiert ist.

5 Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel Ic



in der

15

R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, eine Gruppierung der Formel -(CH₂-CH₂-O)_mH mit m = 1 bis 10, eine Gruppierung der Formel -[CH(CH₃)-CH₂-O]_pH mit p = 1 bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

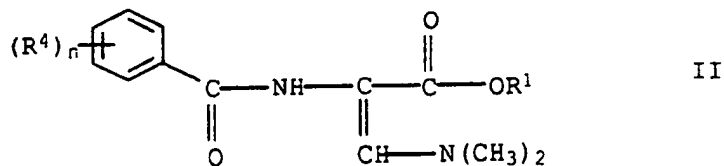
20

R⁹ für einen 2-Pyrimidinylrest steht der in der 5-Position durch ein Chloratom oder in der 4- und 6-Position durch jeweils eine Methylgruppe substituiert ist.

25 Die erfindungsgemäß verwendeten 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I und insbesondere auch die neuen Verbindungen Ia bis Ic lassen sich in vorteilhafter Weise gemäß (2) durch Umsetzung eines heterocyclischenamins der allgemeinen Formel HNR²R³ mit einem 3-(Dimethylamino)-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel II

30

35



40

in äquimolarem oder annähernd äquimolarem Verhältnis herstellen. Die Verbindungen II sind leicht aus der entsprechend substituierten Hippursäure und dem entsprechenden Dimethylformamidacetal erhältlich.

5

Die Umsetzung der heterocyclischen Amine HNR^2R^3 mit den Verbindungen II erfolgt zweckmäßigerweise in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkohol wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- oder -butylether oder Triethylenglykol. Man arbeitet üblicherweise in Gegenwart von 5 bis 100 mol-% einer Säure wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder insbesondere Salzsäure bei Temperaturen von 20 bis 130°C, insbesondere 30 bis 100°C, und bei Normaldruck. Die Umsetzung ist normalerweise nach 1 bis 24 Stunden beendet.

Die erfindungsgemäßen 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme. Sie sind auch wirksam als Metalldeaktivatoren. Sie werden dem zu stabilisierenden organischen Material in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, vor, während oder nach seiner Herstellung zugesetzt.

Unter organischem Material sind beispielsweise kosmetische Präparate wie Salben und Lotionen, Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, oder Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke, insbesondere jedoch Kunststoffe und Lacke selbst, zu verstehen.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, insbesondere Kunststoffe und Lacke, welches die Verbindungen I in den oben angegebenen Konzentrationen enthält.

40

Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I vor allem mit Kunststoffen können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

5

Das durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisierte organische Material kann gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, z.B. Antioxidantien, Lichtstabilisierungsmittel, Metalldesaktivatoren, antistatische Mittel, flammhem-

10

mende Mittel, Pigmente und Füllstoffe.

Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die neben den erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt werden können, sind z.B. Verbindungen auf der Basis sterisch gehinderter Phenole oder

15

Schwefel oder Phosphor enthaltende Costabilisatoren.

Als derartige phenolische Antioxiationsmittel seien beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, n-Octadecyl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-[β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und Pentaerythrit-tetrakis-[β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] erwähnt.

20

25

Als phosphorhaltige Antioxidantien kommen beispielsweise Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit, Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphit in

30

35

Betracht.

Als Schwefel enthaltende Antioxiationsmittel seien beispielsweise Dilaurylthiodipropionat, Dimyristylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Pentaerythrittetra-

40

kis-(β -laurylthiopropionat) und Pentaerythrittetra-

kis-(β -hexylthiopropionat) genannt.

Weitere Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, die zusammen mit den Verbindungen I verwendet werden können, sind z.B. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Arylester von Hydroxybenzoesäuren, α -Cyanozimtsäurederivate, Benzimidazolcarbonsäureanilide, Nickelverbindungen oder Oxalsäuredianilide.

Eine besonders gute Stabilisierung erhält man, wenn zu den Verbindungen I noch mindestens ein Lichtstabilisator aus der Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Amine in üblicher Konzentration zugesetzt wird.

Als sterisch gehinderte Amine kommen z.B. in Betracht:
Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,
15 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, das Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt von N,N'-Di-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin,
20 Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitrilotriacetat, Tetraakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), die Kondensationsprodukte von 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylol-acetylendiharnstoffen.

Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

30 Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;
35

Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere;
40

Polystyrol und Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere;

Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyester, Polycarbonate, Polysulfonate, Polyethersulfone und Polyetherketone.

Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

Die Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

Auch bei der Verwendung als Stabilisatoren in Lacken können die bereits aufgeführten zusätzlichen Additive, insbesondere Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, mitverwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I eignen sich in besonderem Maße zur Stabilisierung von Polystyrol, Copolymeren aus Styrol-Acrylnitril (SAN) und Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyurethanen, Polyamiden, Polyestern, Polyolefinen, insbesondere Ethylen- und Propylenpolymerisaten, sowie von Lacken.

Eine ganz besonders gute Stabilisierung von Polyurethanen erhält man, wenn das Polyurethan mit einem Gemisch aus mindestens einem der oben genannten Antioxidantien und mindestens einer der oben genannten sterisch gehinderten Aminverbindungen stabilisiert wird.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I auch als Lichtschutzmittel in kosmetischen Zubereitungen, also insbesondere zum vorsorglichen Schutz der menschlichen Haut vor der schädigenden Einwirkung von Licht, speziell Sonnenlicht, aber auch künstlichem Licht, welches hohe UV-Anteile aufweist. Unter organischen Materialien ist im weitesten Sinne somit auch die menschliche Haut zu verstehen. Die kosmetischen Zubereitungen als solche werden zugleich natürlich auch stabilisiert, um möglichst lange wirksam zu bleiben.

Demgemäß sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung kosmetische Zubereitungen, welche 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der kosmetischen Zubereitung, eines oder mehrerer 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I als Lichtschutzmittel enthalten. Derartige kosmetische Zubereitungen sind beispielsweise Sonnenschutzpräparate in flüssiger, fester oder pastöser Form wie Cremes, Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder oder Sprays.

Die Verbindungen I werden in den kosmetischen Zubereitungen in den üblichen Trägermedien oder Verdünnungsmitteln eingesetzt, beispielsweise als Lösung in einem kosmetischen Öl. Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäure-cetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure. Von besonderem Vorteil ist die gute Löslichkeit der Verbindungen I in diesen Ölkomponenten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit in den üblichen Lacksystemen und in den üblichen kosmetischen Ölen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei

den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig, zeigen eine nur geringe Migrationsneigung und bewirken vor allen Dingen eine lange Schutzdauer der mit ihnen behandelten organischen Materialien.

5

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

- 10 14,9 g (0,06 mol) 2-Benzoylamino-3-dimethylamino-acrylsäuremethylester und 5,7 g (0,06 mol) 2-Aminopyrimidin wurden in 30 ml Ethanol unter Zusatz von 3 ml konz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 13 g (entsprechend einer Ausbeute von 74 %) 2-Benzoylamino-3-(2-pyrimidinylamino)acrylsäuremethylester in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 184°C.

- 20 Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 2 bis 11

- 25 Analog zu Beispiel 1 wurden unter Verwendung der entsprechenden heterocyclischen Amine die in Tabelle 1 aufgeführten Produkte aus 2-Benzoylamino-3-dimethylamino-acrylsäuremethylester hergestellt. Die Schmelzpunkte und die spektroskopischen Daten der Produkte sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

30

35

40

Anwendungsbeispiele

Zur Herstellung von Belichtungsproben aus Polyurethan wurde eine Mischung aus

- 5 100 g einer Polyolkomponente der Zusammensetzung
41,9 g eines Polyetherols der OH-Zahl 29 mit ca.
84 % primären Hydroxylgruppen, erhalten durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Polypropylenglykol,
10 42,5 g eines Polyetherols der OH-Zahl 27 mit ca.
88 % primären Hydroxylgruppen, erhalten durch Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Trimethylolpropan, und
15 8,1 g 1,4-Butandiol,
1,7 g einer 25 gew.-%igen Lösung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 1,4-Butandiol,
20 0,02 g eines handelsüblichen Siliconstabilisators,
5,5 g Fluortrichlormethan und
0,2 g Wasser
25 mit 0,5 g des Produktes aus Beispiel 1 oder 2 bzw. zum Vergleich mit derselben Menge eines Mittels des Standes der Technik,
0,5 g Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)sebacat sowie
30 0,25 g eines Antioxidans-Gemisches aus 9 Gew.-% α -Tocopherol und 91 Gew.-% Tris(nonylphenyl)phosphit versetzt und mit 48,5 g eines 23 Gew.-% Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren, hergestellt aus
35 87,2 Gew.-% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat,
4,8 Gew.-% eines Polyetherols der OH-Zahl 250, erhalten durch Addition von Propylenoxid an Propylen glykol, und
8,0 Gew.-% Dipropylenglykol
40 bei 25°C Komponenten- und Werkzeugtemperatur zu Prüfplatten verschäumt.

Die Prüfplatten wurden im Xenotest® 450 der Firma Hanau be-
 lichtet und an den Proben wurde der Yellowness Index (YI)
 gemäß Annual Book of ASTM Standards D 1925-70 (Reappro-
 ved 1977) als Maß für den Vergilbungsgrad bestimmt. Die Er-
 5 gebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

YI-Werte von Polyurethanproben

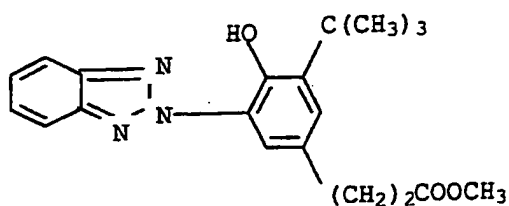
10

	YI-Werte Belichtung	
	nach 48 h	nach 96 h
15 erfindungsgemäß mit Substanz aus Beispiel 1	13,0	18,8
erfindungsgemäß mit Substanz aus Beispiel 2	13,5	15,7
20 zum Vergleich ohne jeglichen Stabili- sator	41,4	53,1
zum Vergleich mit Mittel des Standes der Technik(*)	16,1	22,4

25

(*) Umsetzungsprodukt eines Benztriazol-Derivates der Formel

30



35

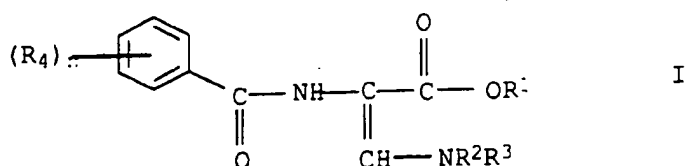
mit einem Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekularge-
 wicht von 300 gemäß Literaturstelle (1)

40

Patentansprüche

1. Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureestern
der allgemeinen Formel I

10



in der

15

R^1 C_1 - bis C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere nicht benachbarte O-Atome oder NR^5 -Gruppen unterbrochen sein und ein oder mehrere Hydroxylgruppen tragen kann, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, bezeichnet,

20

25

R^2 Wasserstoff oder C_1 - bis C_{20} -Alkyl bedeutet,

30

35

R^3 für einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzaneliert und durch ein bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxylgruppen, Phenoxygruppen, Phenylreste, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonylgruppen substituiert sein kann, steht,

40

R^4 Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_1 - bis C_{12} -Alkoxy, Halogen, Hydroxyl, Phenoxy, Phenyl, Cyano oder eine Gruppierung der Formel $-\text{CO}-\text{OR}^5$, $-\text{CO}-\text{R}^5$, $-\text{CO}-\text{NHR}^5$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^5$ oder $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^5$ bezeichnet,

R^5 C_1 - bis C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet und

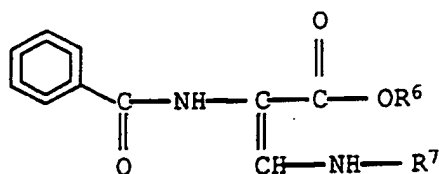
n für 1 bis 3 steht,

5

als Stabilisatoren für organische Materialien.

2. Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäure-
estern I nach Anspruch 1, bei denen R^1 C_1 - bis C_{10} -Al-
kyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit
10 $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclo-
hexyl oder Phenyl bezeichnet.
3. Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäure-
estern I nach Anspruch 1 oder 2, bei denen R^2 Wasser-
stoff bedeutet.
4. Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäure-
estern I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen R^3 für
20 einen 2-, 3- oder 4-Pyridinylrest, einen 2-, 4- oder
5-Pyrimidinylrest, einen 3- oder 4-Pyridazinylrest, ei-
nen 2-Pyrazinylrest oder einen 1,3,5-Triazinylrest
steht, wobei diese heterocyclischen Ringe durch ein oder
25 zwei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen,
Halogenatome, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbo-
nylgruppen substituiert sein können.
5. Verwendung von 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäure-
estern I nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen R^4 Was-
serstoff bezeichnet.
6. 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen
Formel Ia

35



Ia

40

in der

R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

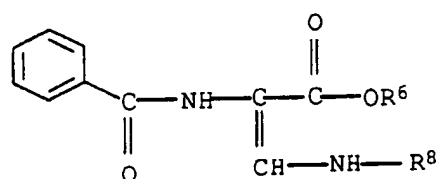
5

R^7 für einen 3- oder 4-Pyridinylrest, einen 4- oder 5-Pyrimidinylrest, einen 4-Pyridazinylrest oder einen 1,3,5-Triazinylrest steht, wobei diese heterocyclischen Ringe durch ein oder zwei C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen, Halogenatome, Cyanogruppen oder C_1 - bis C_4 -Alkoxycarbonylgruppen substituiert sein können.

10

7. 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel Ib

15



Ib

20

in der

25

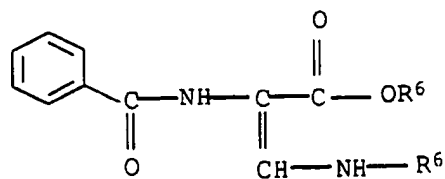
R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

30

R^8 für einen 2-Pyridinylrest steht, der in der 3- oder 4-Position durch eine Methylgruppe oder ein Chloratom substituiert ist.

8. 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester der allgemeinen Formel Ic

35



Ic

40

in der

R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, eine Gruppierung der Formel $-(CH_2-CH_2-O)_mH$ mit $m = 1$ bis 10, eine Gruppierung der Formel $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_pH$ mit $p = 1$ bis 6, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bezeichnet und

5

R⁹ für einen 2-Pyrimidinylrest steht, der in der 5-Position durch ein Chloratom oder in der 4- und 6-Position durch jeweils eine Methylgruppe substituiert ist.

10

9. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, enthaltend 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

15

10. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, enthaltend 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffes bzw. Lackes, eines oder mehrerer 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

20

11. Kosmetische Zubereitungen, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der kosmetischen Zubereitungen, eines oder mehrerer 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Lichtschutzmittel.

25

12. Verfahren zum Stabilisieren von organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 verwendet.

30

13. Verfahren zum Stabilisieren von Kunststoffen und Lacken, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu 3-Amino-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 verwendet.

35

14. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor der Einwirkung von Licht, dadurch gekennzeichnet, daß man hierzu kosmetische Zubereitungen verwendet, welche 3-Ami-

40

no-2-(benzoylamino)acrylsäureester I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Lichtschutzmittel enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 C08K 5/34 A61K 7/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 A61K C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 27, No. 2, February 1990, B. STANOVNIK et al.: "Methyl 2-benzoylamino-3-dimethylaminopropenoate in the synthesis of heterocyclic systems. An attempt to prepare benzoylamino substituted azolo- and azinopyrimidines with a bridgehead nitrogen atom", see compound 3i; pages 359-361	6
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 26, No. 1, 1989, J. SVETE et al.: "The synthesis of beta-heteroaryl-amino-alfa, beta-dehydro-alfa-amino acid and beta-heteroaryl-amino-alfa-amino acid derivatives", see compounds 8d, 9d; pages 145-153	6
	-/--	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1993 (19.01.93)

Date of mailing of the international search report

09 February 1993 (09.02.93)

Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Chemical Abstracts, Vol. 112, No. 19, 7 May 1990, (Columbus, Ohio, US), A. HVALA et al.: "Methyl 2-benzoylamino-3-dimethylaminopropenoate, a versatile reagent in organic synthesis. The transformation of various heterocyclic amines into methyl 2-benzoylamino-3-heteroarylaminopropenoates", see page 761, abstract No. 178893n, & VESTN. SLOV. KEM. DRUS. 1989, 36(3), 305-23 ---	6
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 24, No. 6, 1987, B. STANOVNIK et al.: "Transformations of N-heteroarylformamidines into derivatives of beta-heteroaryl-amino-alfa, beta-dehydro-alfa-amino acids, beta-heteroaryl-amino-alfa-amino acids, and dipeptides, see pages 1809-1810 ---	8
A	EP,A,0444323 (AMERICAN CYANAMID CO.) 4 September 1991 ---	1-5,9-10, 12-14
A	EP,A,0384981 (HÜLS AG) 5 September 1990 -----	1-5,9-10, 12-14

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202455
SA 66212

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/02/93
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0444323	04-09-91	AU-A- 7110291	29-08-91
		JP-A- 4211672	03-08-92

EP-A- 0384981	05-09-90	DE-A- 3905883	20-09-90
		JP-A- 2255721	16-10-90
		US-A- 5015680	14-05-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02455

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5 C 08 K 5/34 A 61 K 7/44		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	A 61 K C 08 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Band 27, Nr. 2, Februar 1990, B. STANOVNIK et al.: "Methyl 2-benzoylamino-3-dimethylaminopropenoate in the synthesis of heterocyclic systems. An attempt to prepare benzoylamino substituted azolo- and azinopyrimidines with a bridgehead nitrogen atom", siehe Verbindung 3i; Seiten 359-361 ---	6
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Band 26, Nr. 1, 1989, J. SVETE et al.: "The synthesis of beta-heteroaryl-amino-alfa,beta-dehydro-alfa-amino acid and beta-heteroaryl-amino-alfa-amino acid derivatives", siehe Verbindungen 8d,9d; Seiten 145-153 --- -/-	6
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benennung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
19-01-1993		09.02.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPÄISCHES PATENTAMT		Barbro Nilsson

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 19, 7. Mai 1990, (Columbus, Ohio, US), A. HVALA et al.: "Methyl 2-benzoylamino-3-dimethylaminopropenoate, a versatile reagent in organic synthesis. The transformation of various heterocyclic amines into methyl 2-benzoylamino-3-heteroarylaminopropenoates", siehe Seite 761, Zusammenfassung Nr. 178893n, & VESTN. SLOV. KEM. DRUS. 1989, 36(3), 305-23 ---	6
X	Journal of Heterocyclic Chemistry, Band 24, Nr. 6, 1987, B. STANOVNIK et al.: "Transformations of N-heteroarylformamidines into derivatives of beta-heteroaryl-amino-alfa,beta-dehydro-alfa-amino acids, beta-heteroaryl-amino-alfa-amino acids, and dipeptides", siehe Seiten 1809-1810 ---	8
A	EP,A,0444323 (AMERICAN CYANAMID CO.) 4. September 1991 ---	1-5,9- 10,12- 14
A	EP,A,0384981 (HULS AG) 5. September 1990 -----	1-5,9- 10,12- 14

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202455
SA 66212

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/02/93
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0444323	04-09-91	AU-A- 7110291	29-08-91
		JP-A- 4211672	03-08-92
EP-A- 0384981	05-09-90	DE-A- 3905883	20-09-90
		JP-A- 2255721	16-10-90
		US-A- 5015680	14-05-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82